Ueber Sulfosäuren des Hydrochinons.

Inaugural-Dissertation

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der

philosophischen Facultät der Universität Breslau

zur Erlangung der Doctorwürde

Sonnabend, den 3. März 1883, Vorm. 11¼ Uhr

im Musiksaale der Universität

gegen die Herren Opponenten

Dr. phil. **Heinrich Tykociner** und Cand. phil. **Leo Matecki**

öffentlich vertheidigen wird

Anton Seyda.

Breslau.

Druck der Breslauer Genossenschafts-Buchdruckerei, E. G.
Ursulinerstrasse 1.

Dem hohen Verein:

„Towarzystwo Pomocy Naukowéj Imienia Karóla Marcinkowskiego“

in Posen

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. V. v. Richter

in Hochachtung und Dankbarkeit

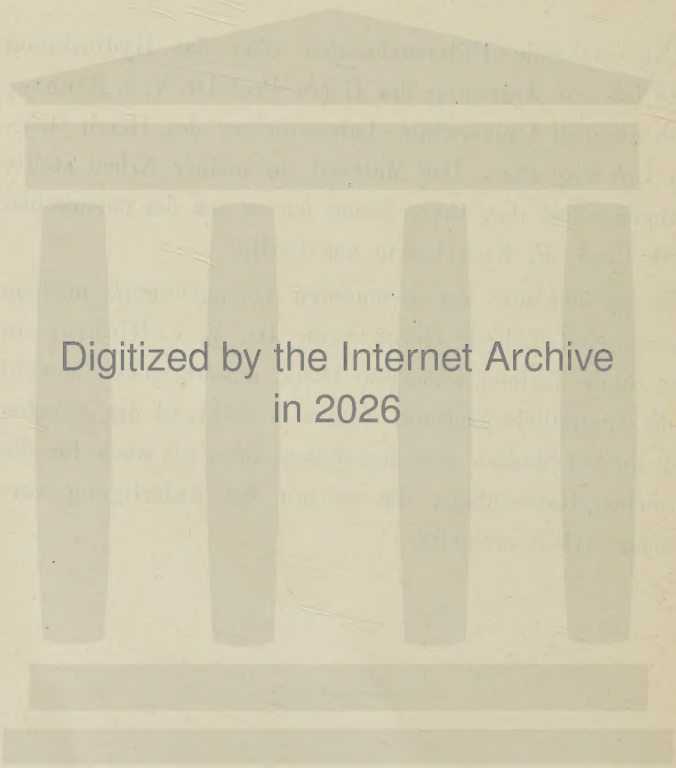
zugeeignet

vom

Verfasser.

Nachstehende Untersuchungen über das Hydrochinon führte ich auf Anregung des Herrn Prof. Dr. V. v. Richter im chemischen Universitäts-Laboratorium des Herrn Geh.-Rath Loewig aus. Das Material zu meiner Arbeit stellte ich theils selbst dar, theils bezog ich es aus der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum aus Berlin.

Es gereicht mir zur besonderen Genugthuung, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. V. v. Richter an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen sowohl für die freundliche Leitung, welche er während des grössten Theils meiner Studien mir angedeihen liess, als auch für die lehrreichen Rathschläge, die er mir bei Anfertigung vorliegender Arbeit ertheilte.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543119_0048

Ueber Sulfosäuren des Hydrochinons.

Vorliegende Abhandlung befasst sich hauptsächlich mit der Darstellung und Untersuchung der Mono- und Disulfosäure des Hydrochinons, sowie der Salze dieser Säuren; ferner wurden auch die Umwandlungen derselben bei der Einwirkung von Alkalien, Ammoniak, Cyankalium etc. in den Kreis der Untersuchung gezogen. Als weiter liegendes, ein grösseres theoretisches Interesse gewährendes Ziel meiner Arbeit lag mir die Aufgabe vor, durch Schmelzen der eventuell darzustellenden, bisher noch nicht bekannten Hydrochinonmonosulfosäure $C_6H_3(OH)_2SO_3H$ mit Aetzkali ein Trioxybenzol $C_6H_3(OH)_3$ zu gewinnen, nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\SO_3K\end{cases} + KOH = C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + SO_3K_2$$

Dieses Trioxybenzol konnte mit einem der schon bekannten zwei Trioxybenzole $C_6H_3(OH)_3$, dem Pyrogallol (Pyrogallussäure) oder dem Phloroglucin identisch sein, oder aber das dritte noch nicht erhaltene Isomere darstellen, dessen Existenz die Benzoltheorie von Kekulé voraussehen lässt — ähnlich wie auch andere Triderivate des Benzols $C_6H_3x_3$ in je drei Modificationen existiren können. Die nähere Constitution des Pyrogallols und des Phloroglucins, d. h. die relative Stellung ihrer Hydroxyle im Benzolkern, ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden; dem aus der Hydrochinonmonosulfosäure entstehenden Trioxybenzol würde aller Wahrscheinlichkeit nach, seiner Bildungsweise gemäss,

die unsymmetrische Constitution (1, 2, 4) = (1, 3, 4) zukommen — da das Hydrochinon zur Parareihe gehört und die Monoderivate der Paraverbindungen erfahrungsgemäss nur in je einer Modification existiren können. Durch die Identificirung des so synthetisch dargestellten Trioxybenzols mit dem Pyrogallol oder dem Phloroglucin würde daher auch die Constitution der letzteren beiden aufgeklärt sein. Ferner wäre hierdurch eventuell eine neue synthetische Darstellungsweise des für die Praxis so wichtigen Pyrogallols gegeben, die vielleicht auch eine technische Anwendung finden könnte.

Diese weiteren Ziele meiner Untersuchung wurden nun, wie ich gleich hervorhebe, nicht erreicht, da die Hydrochinonmonosulfosäure beim Schmelzen oder Erhitzen mit Alkalien nicht nach der oben angegebenen Gleichung unter Bildung von Trioxybenzol reagirt. Es findet vielmehr bei dieser Reaction, wie das zuweilen in analogen Fällen beobachtet worden, eine Ersetzung der Sulfogruppe durch Wasserstoff unter Rückbildung von Hydrochinon statt, nach der Gleichung: $C_6H_3(OH)_2SO_3K + KOH = C_6H_4(OH_2) + SO_4K_2$.

Nichtsdestoweniger dürften die in dieser Arbeit niedergelegten Resultate von einigem Interesse sein, insofern die bis dahin unbekannte Monosulfosäure des Hydrochinons dargestellt und durch Charakterisirung der Salze der Hydrochinondisulfosäure die bis dahin unbestimmten bekannten Disulfosäuren des Hydrochinons näher aufgeklärt wurden.

A. Darstellung des Hydrochinons.

Das Hydrochinon ist zuerst von Wöhler im Jahre 1844 durch Destillation der Chinasäure dargestellt worden.[1]) Einige Jahre später, im Jahre 1858, erhielt es Strecker als Spaltungsprodukt des Arbutins beim Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure;[2]) er erkannte zugleich dies aus dem Arbutin gewonnene Hydrochinon als identisch mit dem von Kawalier im Jahre 1852 entdeckten »Arctuvin«, welches

[1]) Ann. Chem. 45, 354.
[2]) Ann. Chem. 107, 228.

letzterer ebenfalls aus Arbutin durch Einwirkung von Emulsin erhalten hat.[1]) Bald darauf, im Jahre 1860, stellte Hesse das Hydrochinon ähnlich wie Wöhler aus Chinasäure dar, aber durch Oxydation derselben mittelst Bleisuperoxyd.[2])

Seitdem wurden für die Darstellung des Hydrochinons auch die verschiedenartigsten synthetischen Methoden aufgefunden. So entsteht es aus Parajodphenol $C_6H_4<^{J}_{OH}$ beim Schmelzen mit Alkalien, aus Paraamidophenol $C_6H_4<^{NH_2}_{OH}$ durch Kochen der Diazoverbindung mit Wasser, aus Nitrosophenol $C_6H_4<^{NO}_{OH}$ mittelst salzsaurem Hydroxylamin etc.

Alle diese Methoden liefern jedoch nur eine geringe Ausbeute an Hydrochinon. Erst seitdem Nietzki, mit der Untersuchung der Constitution von Anilinschwarz beschäftigt, bei der Oxydation dieses Körpers das Auftreten von Chinon wahrnahm,[3]) gelang es ihm, nach mehrfachen Aenderungen ein Verfahren zu finden, nach welchen das Hydrochinon in ergiebiger Menge und billig dargestellt werden kann.

Ursprünglich erhielt Nietzki das Hydrochinon,[4]) indem er 1 Theil Anilin mit $2^1/_2$ Th. Kaliumbichromat und 8 Th. Schwefelsäure oxydirte, das Oxydationsgemisch reducirte und dann mit Aether ausschüttelte; das Chinon[5]) dagegen, indem er 1 Theil Anilin mit $3^1/_2$ Th. Kaliumbichromat und 8 Th. Schwefelsäure oxydirte und das so gebildete Chinon mit Aether extrahirte. — Hiernach entstünde das Hydrochinon als ein Zwischenprodukt bei der Oxydation des Anilins.

Im Anfange vorigen Jahres hat nun Nietzki in Phot. News ein neues Verfahren zur Darstellung des Hydrochinons

[1]) Ann. Chem. 84, 358.
[2]) Ann. Chem. 114, 293.
[3]) Ber. 9, 616 und 1168.
[4]) Ber. 10, 1934 und 2005.
[5]) Ber. 11, 1104.

veröffentlicht, wonach er die Darstellungsweise des Chinons und Hydrochinons nicht mehr von einander trennt, sondern ohne Rücksicht auf Bildung des Hydrochinons das Anilin stets zu Chinon oxydiren und letzteres durch Aether ausschütteln lässt; zur weiteren Darstellung des Hydrochinons wird erst dieses durch Aether extrahirte Chinon verwendet.

Nach dem im Phot. Wochenblatt VIII. 4 enthaltenen Berichte stellt sich das Verfahren, wie folgt, dar: 1 Th. Anilin wird mit 8 Th. Schwefelsäure, 30 Th. Wasser und soviel gepulvertem Kaliumbichromat versetzt, bis der dunkle Niederschlag sich zu einer braunen Flüssigkeit löst, wobei gewöhnlich $2^1/_2$ Theile Kaliumbichromat erforderlich sind. Das Chinon wird dann mit Aether ausgeschüttelt und zu Hydrochinon reducirt.

Dieses Verfahren unterscheidet sich sonst in nichts von der in Ber. 11, 1104 von Nietzki angegebenen Darstellungsweise des Chinons; auffallend ist hierbei nur die Bemerkung, dass $2^1/_2$ Theile Kaliumbichromat gewöhnlich bei der Oxydation ausreichend seien, während in der früheren Darstellungsweise des Chinons $3^1/_2$ Th. Kaliumbichromat als erforderlich vorgeschrieben werden.

Aus meinen Versuchen ergiebt es sich nun, dass einerseits $2^1/_2$ Th. Kaliumbichromat unter Beobachtung der übrigen Verhältnisse nie ausreichend sind und dass dann die Oxydation des Anilins trotz der eintretenden braunen Färbung eine unvollständige ist,[1]) dass aber andererseits $3^1/_2$ Theile Kaliumbichromat vollständig genügen, um die möglichst grösste Menge des Anilins in Chinon überzuführen.

[1]) Man kann sich hiervon leicht in der Weise überzeugen, dass man noch etwas vom Kaliumbichromat zu dem erhaltenen Oxydationsgemisch hinzufügt: dasselbe erwärmt sich dann wieder bedeutend. Auch ist bei Zusatz von nur $2^1/_2$ Th. des Salzes die Ausbeute von Hydrochinon viel geringer, als nach Zusatz von $3^1/_2$ Th.; im ersteren Falle kommen ausserdem braune harzige, wahrscheinlich nicht völlig zu Chinon oxydirte Körper bei der Extraction mit Aether in Lösung, welche das Chinon stark verunreinigen, so dass letzteres in dem weiter unten erwähnten trocknen und reinen Zustande nie erhalten werden kann.

Auch fand ich zweckmässiger, das doppeltchromsaure Kalisalz nicht in gepulverter Form, sondern in Lösung anzuwenden; die Oxydation geht dann schneller und reiner von statten, und eine allzugrosse Erwärmung der Lösung wird dadurch leicht verhütet. — Die von Nietzki vorgeschriebenen Wassermengen (30 Th.) vertheile ich so, dass ich das Kaliumbichromat in 20 Th. Wasser auflöse[1]) und die Schwefelsäure (8 Th.) mit 10 Th. Wasser verdünne; während nämlich sonst nach Nietzki's Vorschrift[2]) das Anilin in der (mit 30 Th. Wasser) stark verdünnten Schwefelsäure sich zusammenballt und erst nach stärkerem Schütteln in Lösung geht, wird solches in der weniger stark (mit 10 Th. Wasser) verdünnten Schwefelsäure mit Leichtigkeit unter Bildung des schwefelsauren Salzes gelöst.

Nietzki's Darstellungsweise des Chinons stellt sich somit mit Einschluss meiner Aenderungen folgendermassen dar:

1 Th. Anilin wird zu 8 Th. Schwefelsäure, welche mit 10 Th. Wasser zuvor verdünnt wird, hinzugefügt; zu der erkalteten Lösung setzt man $3\frac{1}{2}$ Th. Kaliumbichromat, die in 20 Th. Wasser aufgelöst sind, allmählich hinzu, um eine allzu starke Erwärmung zu verhüten. Nach 12 Stunden wird das braune Oxydationsgemisch mit Aether extrahirt, letzterer sorgfältig abgetrennt und vollständig abdestillirt. Als Rückstand erhält man vollkommen trocknes, gelblichgrünlich gefärbtes Chinon, das aus dem Kolben leicht herausgeschüttelt werden kann.

Ich erhalte beim zweimaligen Extrahiren mit Aether gegen 60 pCt. Chinon. Nietzki fand titrimetrisch die in den aetherischen Auszügen vorhandene Chinonmenge zu 68 pCt. vom angewandten Anilin. — Die sonst bei unvollständiger Oxydation des Anilins stets auftretenden Aetherlaugen, welche

---

[1]) Da 1 Th. $K_2Cr_2O_7$ in 10 Th. Wasser mittlerer Temperatur löslich ist, so fügt man, falls nach der durch Erwärmung erfolgten Auflösung beim Erkalten das Salz wieder auskrystallisirt, noch so viel Wasser hinzu, bis alles Salz in Lösung bleibt.

[2]) Ber. 10, 1934.

ausser Chinon noch harzige Körper enthalten und zur Trockne nicht abdestillirt werden können, vermeidet man vollständig, wenn man auf die oben angegebene Weise verfährt.

Aus dem Chinon gewinne ich das Hydrochinon auf folgende Weise: Das Chinon wird ungefähr mit dem doppelten Volumen heissen Wassers übergossen und in das Gemisch Schwefligsäuregas so lange eingeleitet, bis sich alles Chinon gelöst hat. Die so erhaltene röthlich gefärbte concentrirte Lösung von Hydrochinon wird mit Aether ausgeschüttelt, letzterer abdestillirt; aus der concentrirten aetherischen Lauge krystallisirt das Hydrochinon dann aus. Zur vollständigen Trennung von einer bräunlichen Färbung kann man das Hydrochinon in wässriger Lösung mittelst Bleiacetat, Fällen des Bleis mit Schwefelwasserstoff, oder durch Kochen mit Thierkohle und zum Schluss durch Auflösen in siedendem Toluol reinigen; es geht hierbei das Hydrochinon mit Hinterlassung der letzten Spuren bräunender Substanzen leicht in Lösung und scheidet sich nach dem Erkalten äusserst rein und vollständig in schönen sammetartigen Krystallen aus.

Bei dem obigen Darstellungsverfahren des Hydrochinons findet also doppelte Extraction durch Aether statt, die des Chinons und dann des Hydrochinons gesondert, während nach dem früheren diese Operation nur einmal vorgenommen wurde; der bei sorgfältiger Darstellung an und für sich geringe Aetherverlust wird jedoch im ersteren Falle vollkommen durch die reiche Ausbeute an Hydrochinon entschädigt.

Endlich bleibt noch zu erwähnen, dass Nietzki's Versuch, das an und für sich so leicht mit Wasserdämpfen flüchtige Chinon durch Destillation mit Wasserdämpfen aus der wässrigen Lösung zu gewinnen, von mir wiederholt wurde und dass ich dessen Angabe bestätigt fand: es gehen nur geringe Mengen Chinon über, weil letzteres in der Hitze in wässriger Lösung leicht in nicht flüchtige harzige Körper verwandelt wird. Aehnlich konnte ich das Hydrochinon durch Destillation mit Wasserdämpfen auch nicht in den geringsten Spuren der wässrigen Lösung entziehen.

B. Sulfosäuren des Hydrochinons.

Die Darstellung der Sulfosäuren von Benzolderivaten geschieht gewöhnlich und am leichtesten durch direkte Einwirkung von concentrirter oder rauchender Schwefelsäure. Besonders leicht findet diese Reaction bei den auch sonst sehr reactionsfähigen Phenolen statt, und sind so von fast allen einwerthigen Phenolen die entsprechenden Mono- und Disulfosäuren dargestellt worden. Dagegen sind von den zweiwerthigen Phenolen und namentlich den drei Dioxybenzolen $C_6H_4(OH)_2$ — dem Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon — verhältnissmässig nur wenige Sulfoderivate bekannt. Dieselben wurden meist nur auf indirektem Wege erhalten und ist es zumal bisher nicht gelungen, eine Monosulfosäure derselben durch direkte Sulfurirung zu gewinnen.

Da diese Körper mit den von mir dargestellten Hydrochinonsulfosäuren isomer sind, so führe ich hier im Zusammenhange die bisher bekannten Verbindungen an.

Vom Brenzcatechin ist nur eine Monosulfosäure erhalten worden und zwar indirekt [1]) durch Schmelzen von α-Phenoldisulfosäure mit Aetzkali nach der Gleichung:

$$C_6H_2\begin{cases}OH\ (1)\\SO_3K\ (2)\\SO_3K\ (4)\end{cases} + KOH = C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\SO_3K\end{cases} + SO_3K_2$$

Eine Resorcinmonosulfosäure [2]) entsteht aus der Resorcindisulfosäure beim Schmelzen mit Aetzkali, indem eine Sulfogruppe durch Wasserstoff ersetzt und in Kaliumsulfat umgewandelt wird:

$$C_6H_2(OH)_2\begin{cases}SO_3K\\SO_3K\end{cases} + KOH = C_6H_3(OH)_2SO_3K + SO_4K_2$$

Die Resorcindisulfosäure [3]) $C_6H_2(OH)_2(SO_3H)_2$ ist durch Lösen von Resorcin in einem Gemenge von rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid erhalten worden.

---

[1]) Ber. 12, 1260.
[2]) Ber. 9, 1479.
[3]) Ber. 9, 1400.

Vom Hydrochinon ist eine α- und β-Sulfosäure bekannt, beide auf indirektem Wege gewonnen. — Erstere[1]) stellte Hesse dar durch Uebergiessen von Chinasäure mit rauchender Schwefelsäure:

$$C_7H_{12}O_6 + 2SO_3 = C_6H_6S_2O_3 + CO + 3H_2O;$$

letztere[2]) erhielt Graebe beim Erhitzen von thiochronsaurem Kalium mit Wasser auf 130—140°:

$$6\begin{cases}OH\\O.SO_3K\\(SO_3K)_4\end{cases} + 3H_2O = C_6H_2\begin{cases}OH\\OH\\SO_3K\\SO_3K\end{cases} + 3KHSO_4$$

Ferner existirt auch eine Dioxybenzolsulfosäure $C_6H_3(OH)_2SO_3H$, dargestellt durch Erhitzen von β-Phenoldisulfosäure mit Aetzkali auf 240°;[3]) ihre Constitution ist aber bis dahin unbekannt.[4])

Ausserdem hat Hesse noch eine »Bisulfohydrochinonsäure« erhalten, indem er Hydrochinon den Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid aussetzte;[5]) und ferner noch eine »Sulfobihydrochinonsäure« durch Auflösen von Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure.[6])

Abgesehen davon, dass die Formel der »Sulfobihydrochinonsäure« von Hesse selbst nicht festgestellt worden ist,[7]) galt auch diejenige der reinen »Bisulfohydrochinonsäure«[8]) bis dahin als nicht endgültig bestimmt, so dass in chemischen Handbüchern diese beiden Säuren als noch der Bestätigung bedürfend angesehen werden.[9])

---

[1]) Hesse selbst nennt diese Säure „Bisulfohydrochinonsäure". Ann. chem. 110, 198.

[2]) Ann. chem. 146, 53.

[3]) Jahresber. d. Chemie 1879, 749.

[4]) Beilstein, Handb. d. org. Chem. 9, 1339.

[5]) Ann. chem. 114, 301.

[6]) Ann. chem. 110, 200.

[7]) Ann. chem. 114, 301 ff.

[8]) Aus Hydrochinon dargestellt.

[9]) Fehlings Handw. d. Chem. 2, 569.

Zur Aufklärung dieser sehr ungenauen Angaben Hesse's, wie auch aus den zu Anfang der Abhandlung dargelegten Gründen habe ich nun die Darstellung der Sulfosäuren des Hydrochinons durch direkte Sulfurirung unternommen. In wie weit meine Untersuchungen die Angaben von Hesse und Graebe näher erläutern und aufklären, werde ich zu Ende meiner Abhandlung (S. 37) ausführlicher besprechen. Zunächst will ich mein Verfahren zur Gewinnung der Mono- und Disulfosäure des Hydrochinons darlegen, und die Beschreibung der von mir dargestellten Salze dieser Säuren bringen.

Das Hydrochinon ist in kalter concentrirter Schwefelsäure schwer und erst nach längerer Zeit[1]) in warmer leicht löslich; in rauchender Schwefelsäure löst es sich unter starker Erwärmung mit Leichtigkeit auf. Bei der Lösung von Hydrochinon sowohl in concentrirter als auch in rauchender Schwefelsäure bildet sich unter gewöhnlichen Umständen ein Gemenge der Disulfosäure und der Monosulfosäure, das weder durch Krystallisation der Calciumsalze noch der Baryumsalze getrennt werden konnte. Das aus concentrirter Lösung ausgeschiedene Baryumsalz stellte stets ein amorphes Gemenge dar, dessen Analyse einen Baryumgehalt anzeigte, welcher zwischen demjenigen der hypothetischen Hydrochinondisulfosäure und dem der Hydrochinonmonosulfosäure lag, nämlich zwischen 33,8 % und 26,6 %.

Günstiger stellten sich die Verhältnisse, als ich die Baryumsalze in concentrirter wässriger Lösung durch Kaliumcarbonat in Kaliumsalze umsetzte: es krystallisirte ein Kalisalz in schönen weissen glänzenden Prismen aus, welches sich später mit dem aus dem reinen hydrochinondisulfosauren Baryt erhaltenen Kalisalze identisch erwies. Da jedoch eine derartige Umsetzung eine genaue Kenntniss der eventuellen Bildung verschiedener Baryumsalze vollkommen unmöglich machte, war ich bestrebt, die Bedingungen zu

[1]) Nach ungefähr 12 Stunden.

finden, unter welchen die Bildung der Hydrochinondi- und Monosulfosäure möglichst allein stattfindet. Dies ist mir auch nach vielfachen Versuchen gelungen.

I.

Darstellung der Hydrochinondisulfosäure und ihrer Salze.

Folgende Verhältnisse erwiesen sich für die Darstellung dieser Säure am zweckmässigsten:

1 Th. Hydrochinon wird in 5 Th. rauchender Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung auf 100 — 110° eine halbe Stunde lang erwärmt, wobei sich die Sulfosäure allmählich auszuscheiden beginnt. Nach 24 Stunden bildet sie einen dicken schleimigen Brei, der in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat unter Kochen gesättigt wird, bis eine Probe blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet. Die klare Flüssigkeit wird vom Baryumsulfat abfiltrirt und auf dem Wasserbade concentrirt; in der abgekühlten Lösung schiessen säulenförmige Krystalle des Baryumsalzes an. Dampft man die von letzteren abgetrennte Flüssigkeit weiter ein, so scheidet sich ein amorphes Baryumsalz blätterartig aus, welches nicht anders als durch Ansäuern mit Essigsäure wiederum in Lösung zu bringen ist.[1]) Aus der Mutterlauge krystallisirt dann zum Schluss abermals das erste Baryumsalz aus.

1. Baryumsalz. $C_6H_2(OH)_2 < \begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix} > Ba + 3\frac{1}{2} H_2O.$

Der hydrochinondisulfosaure Baryt löst sich in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht auf; in Alkohol ist er unlöslich und wird selbst aus verdünnter wässriger Lösung

[1]) Erhitzt man die Lösung des Hydrochinons in rauchender Schwefelsäure längere Zeit und auf höhere Temperatur, so findet die Ausscheidung dieses Salzes in um so reichlicherem Masse statt; dasselbe wurde weiter nicht analysirt.

durch denselben ausgefällt. Aus der heissen, neutralen Lösung krystallisirt er ungemein leicht in gut ausgebildeten glänzenden Nadeln aus, die namentlich in verdünnter Lösung und beim allmählichen Abkühlen in durchsichtigen, fast einen halben Centimeter langen Prismen von tafelartigem Habitus anschiessen; sie scheinen dem monoklinen Systeme anzugehören, ihre Enden sind durch die schiefe Endfläche deutlich abgestumpft, zeigen jedoch ausserdem eine reiche Flächencombination. Von einer lichten Rosafärbung konnten die Krystalle auch durch öfteres Umkrystallisiren nicht vollständig befreit werden; die hellrothe Färbung ihrer wässrigen Lösung wird auf Zusatz von Säuren und vieler Salze aufgehoben. Auf Platinblech erhitzt decrepitiren die Krystalle, werden matt unter gleichzeitiger Entfärbung und verkohlen zuletzt unter Verbreitung eines Geruches nach Schwefelsäuredämpfen.

Neutrales Eisenchlorid bringt selbst in verdünnter Lösung eine tiefdunkelblaue Färbung hervor, die in der Kälte beständig ist; beim Erwärmen wird sie gelblichgrün, zuletzt dunkelbraun. Essigsäure hebt die tiefblaue Färbung nicht auf, wohl aber Weinsäure wie auch alle anorganischen Säuren. Quecksilberchlorid und Silbernitrat werden beim Kochen kaum reducirt; wendet man daher warme concentrirte Baryumsalzlösung an, so krystallisirt letzteres sowohl aus Quecksilberchlorid- als Silbernitratlösung wieder aus. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird in der Kälte wenig, schnell beim Erwärmen reducirt. Neutrales Bleiacetat bringt in concentrirter Lösung einen krystallinischen Niederschlag hervor, der sich in gelben, sternförmigen Krystallen absetzt; in verdünnter Lösung erscheinen die Krystalle erst nach einiger Zeit; dieselben werden durch Essigsäure und Weinsäure leicht wieder gelöst. Concentrirte Salpetersäure bringt in der Lösung des Baryumsalzes schon in der Kälte eine gelbe Färbung hervor, die beim Erwärmen unter Entwickelung von Stickoxyddämpfen sich allmählich trübt in Folge einer Ausscheidung von Baryumsulfat. Die Salpetersäure oxydirt somit leicht die Sulfosäure zu Schwefelsäure.

Das Baryumsalz krystallisirt mit $3^1/_2$ Molecülen Wasser, ist luftbeständig, verwittert aber beim längeren Stehen über Schwefelsäure;[1]) vollständig verliert es sein Krystallwasser erst bei 160°.

Zur Bestimmung des Baryumgehalts wurde das Baryum aus der mit Salzsäure angesäuerten kochenden Lösung des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und als Baryumsulfat bestimmt.

Zur Bestimmung des Schwefels verfuhr ich nach der von Crossley zur Schwefelbestimmung in Coaks vorgeschlagenen Methode.[2]) Es wurden demgemäss ungefähr 0,15 gr. des wasserfreien Salzes mit einem fein gepulverten Gemenge von 8 Th. reinen Chlornatrium, 4 Th. Salpeter, 2 Th. Kaliumcarbonat, das vorher behufs vollständiger Entwässerung der Salze geschmolzen wurde, in einem gut verdeckten Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Der Process verlief hier, wie bei allen spätern Analysen, sehr glatt ohne irgend welches Aufschäumen noch Aufstossen.

In Folge der Anwesenheit von Baryum wird nach Oxydation der Sulfosäuren die Hälfte der gebildeten Schwefelsäure schon durch jenes gebunden:

$$C_6H_2(OH)_2\begin{matrix}SO_3\\SO_3\end{matrix}>Ba + O_{14} = SO_4Ba + SO_4H_2 + 6CO_2 + 2H_2O$$

Nachdem man die abgekühlte Schmelze in Wasser aufgelöst und dieselbe mit Salzsäure übersättigt hat, erfolgte daher eine Abscheidung des gebildeten schwefelsauren Baryts. Der Rest der Schwefelsäure wurde aus kochender Lösung durch Chlorbaryum gefällt, wobei ein Ueberschuss des Fällungsmittels möglichst vermieden wurde. Das Baryumsulfat wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht; nach dem Glühen wurde dasselbe abermals in

[1]) Nach ungefähr 30 Stunden; man könnte deshalb leicht irrthümlicher Weise annehmen, dass es über Schwefelsäure beständig wäre.

[2]) Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chem. 2, 95; 1863.

salzsäurehaltigem heissem Wasser suspendirt, um es von noch anhaftendem Alkali zu befreien, dann wiederum geglüht und bis zum constanten Gewicht gewogen.

Analyse des Baryumsalzes.

I. 1,0710 gr. der lufttrocknen Substanz verloren auf 160° erhitzt 0,1475 gr. H_2O
0,9235 gr. der bei 160° getrockneten Substanz gaben 0,5340 gr. $BaSO_4$
II. 0,8260 gr. der lufttrocknen Substanz verloren auf 160° erhitzt 0,1145 gr. H_2O
0,7115 gr. der bei 160° getrockneten Substanz gaben 0,4090 gr. $BaSO_4$
III. 0,1085 gr. der bei 160° getrockneten Substanz gaben mit KNO_3 oxydirt 0,1280 $BaSO_4$ = 16,1% S.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_6H_2(OH)_2<\begin{matrix}SO_3\\SO_3\end{matrix}>Ba+3\tfrac{1}{2}\,H_2O.$$

	Berechnet: Atomgew.	Proc. Gehalt	Gefunden: I.	II.	III.
$C_6H_4O_2$	204	—	—	—	—
S_2	64	15,8	—	—	16,1[1])
Ba	137	33,8	33,9	33,7	—
	405				
$3\frac{1}{2}\,H_2O$	63	13,5	13,7	13,8	—
	468				

Auf der oben erwähnten Beobachtung, dass concentrirte Salpetersäure die Sulfosäure des Baryumsalzes so leicht in Schwefelsäure überführt, und in Anbetracht der überaus leichten Oxydirbarkeit von Hydrochinon und Chinon zu Oxalsäure vermittelst Salpetersäure wurde ein Versuch angestellt, ob vielleicht diese Oxydation im vorliegenden Falle für eine analytische Methode verwendbar wäre.

Zu diesem Zwecke wurden 1,73 gr. des bei 160° getrockneten Salzes in einem Erlenmeyerschen Kolben mit rauchender Salpetersäure übergossen. Die Einwirkung erfolgte energisch

[1]) Da der Schwefelgehalt bei dem aus diesem Baryumsalz dargestellten Kaliumsalz mit der grössten Genauigkeit bestimmt wurde, glaubte ich mit dieser hier gefundenen Zahl mich zufrieden stellen zu können.

schon bei gewöhnlicher Temperatur: später wurde dieselbe durch Erwärmen unterstützt. Nachdem die Reaction beendet war, wurde die überschüssige Salpetersäure durch Erhitzen auf einem Sandbade vertrieben,[1]) der Rückstand mit Wasser verdünnt und der Rest der Schwefelsäure, von welcher ein Theil sich schon vorher als Baryumsulfat abgeschieden hatte, durch Chlorbaryum gefällt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1,73 gr. der bei 160° getrockneten Substanz gaben mit conc. Salpetersäure oxydirt . . . . . 1,3915 $BaSO_4$ = 11,0% S.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_6H_4O_2$	204	—	—
S_2	64	15,8	11,0
Ba	137	—	—
	405		

Es folgt hieraus, dass trotz der energischen Reaction die Oxydation der Sulfosäure durch Salpetersäure eine unvollständige war.

2. Zinksalz. $C_6H_2(OH)_2<\begin{matrix}SO_3\\SO_3\end{matrix}>Zn + 6H_2O$

Das Zinksalz wurde aus dem Baryumsalz durch Ausfällen des Baryums mit der äquivalenten Menge Zinksulfats dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in schön weissen concentrisch gruppirten Nadeln, die bei langsamer Abkühlung ziemlich lange Säulen bilden. Im warmen Wasser sind die Krystalle leicht löslich, im absoluten Alkohol unlöslich; auf Platinblech erhitzt decrepitiren sie, werden matt unter Wasserverlust und verbrennen bei weiterem Glühen zu Zinkoxyd. Gegen Eisenchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid, Silbernitrat zeigt das Zinksalz dasselbe Verhalten, wie das entsprechende Baryumsalz; neutrales Bleiacetat bringt ebenfalls eine Fällung hervor. An der Luft hält es sich unveränderlich, färbt sich aber im directen Sonnenlicht rosa. Ueber

[1]) Die Temperatur von 130° wurde nicht überschritten, um die Verflüchtigung der Schwefelsäure zu verhüten.

Schwefelsäure verwittern die Krystalle bald, verlieren aber ihr Krystallwasser vollständig erst bei 170°, wobei das Salz noch keine Zersetzung erleidet. Die Lösung des Zinksalzes reagirt sauer.

Zur Bestimmung des Zinkgehalts wurde das Salz in einer Porzellanschale mit Natriumcarbonat gefällt, der Niederschlag mit heissem Wasser so lange durch ein Filter decantirt, bis ein Tropfen des Filtrats, auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterliess.

Da in den ersten beiden Analysen die angewandte Substanz nicht bis auf 170° erhitzt und mithin alles Krystallwasser noch nicht entwichen war, so wurde sowohl bei diesen wie auch bei der dritten Analyse der Zinkgehalt auf lufttrocknes Salz berechnet:

Analyse des Zinksalzes.

I. 0,9640 gr. des lufttrocknen Salzes gaben . . . . . 0,1760 gr. ZnO
II. 0,6215 gr. „ „ „ „ . . . . . 0,1135 gr. ZnO
III. 0,5400 gr. „ „ „ „ . . . . . 0,1305 gr. H_2O
0,4095 gr. des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,1000 gr. ZnO

	Berechnet.		Gefunden.		
	Atom. Gew.	Proc. Gehalt	I.	II.	III.
$C_6H_2<^{(OH)_2}_{(SO_3)_2}$	268	—	—	—	—
Zn	65	14,7	14,6	14,7	14,8
$6H_2O$	108	24,4	—	—	24,2
	441				

3. Kaliumsalz. $C_6H_2(OH)_2<^{SO_3K}_{SO_3K} + 4H_2O$

Das Kaliumsalz wurde aus dem Baryumsalz durch Umsetzung mittelst der äquivalenten Menge Kaliumcarbonats dargestellt. Dasselbe krystallisirt äusserst leicht aus der heissen neutralen wässrigen Lösung, besonders bei langsamer Abkühlung in büschelförmigen, über einen Centimeter langen, glänzenden Säulen, deren Ende durch eine schiefe Endfläche charakteristisch begrenzt ist. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer, im warmen leicht löslich; in Alkohol ist es unlöslich, so dass es aus der wässrigen Lösung durch denselben aus-

gefällt wird. Auf Platinblech erhitzt decrepitiren die Krystalle, werden matt und verkohlen. Quecksilberchlorid, Silbernitrat geben beim Kochen mit der Salzlösung eine geringe Reductionserscheinung,[1]) salpetersaures Quecksilberoxydul wird beim Erwärmen leicht reducirt. Die selbst in verdünnter Lösung durch Eisenchlorid hervorgerufene dunkelblaue Färbung wird durch Essigsäure in eine violette verändert, während Weinsäure dieselbe sofort aufhebt; beim Erwärmen wird sie gelblichgrün und zuletzt kaffeebraun; schwefelsaures Eisenoxydul bringt keine Färbung hervor. Neutrales essigsaures Blei erzeugt selbst in verdünnter Lösung sofort[2]) einen voluminösen, weisslichen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit gelblich krystallinisch absetzt. Chlorbaryum, Chlorcalcium und Kupfersulfat bringen keine Fällung, auch nicht in stark concentrirter Lösung, hervor. Das Kaliumsalz besitzt einen schwach bittern Geschmack und reagirt neutral; es ist luftbeständig, verliert über Schwefelsäure nach längerer Zeit (3 Tagen) alles Krystallwasser und erleidet bis 165° keine Zersetzung.

Zur Analyse desselben wurde der Schwefelgehalt ebenso wie beim Baryumsalze durch Oxydation eines schwefelsäurefreien Gemisches von Chlornatrium, Salpeter und Kaliumcarbonat in Schwefelsäure übergeführt und als Baryumsulfat bestimmt.

Zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumsulfat wurde das wasserfreie Salz in einem Porzellantiegel zuerst verkohlt und dann unter Hinzufügung einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure so lange bei schwacher Rothgluth erhitzt, bis die Substanz ein gleichmässiges weisses Aussehen hatte. Das in geringer Menge gebildete saure schwefelsaure Kali wurde durch Hinzufügen von Ammoniumcarbonat in neutrales Salz übergeführt und letzteres bis zum constanten Gewichte geglüht.

---

[1]) Beim Kochen der Kaliumsalzlösung mit Silbernitrat erscheint an den Wänden des Reagenzglases ein schwacher Silberspiegel.

[2]) In dieser Reaction weicht das Kaliumsalz von dem Baryumsalz ab, wie es überhaupt viel reactionsfähiger als jenes erscheint.

Analyse des Kaliumsalzes.

I. a. 0,7750 gr. des lufttrocknen Salzes verloren über H_2SO_4 0,1315 gr. H_2O und nahmen, auf 130° erhitzt, an Gewicht nicht mehr ab.

b. 0,8960 gr. des lufttrocknen Salzes verloren über H_2SO_4 0,1560 gr. H_2O und nahmen ebenfalls, auf 130° erhitzt, an Gewicht nicht mehr ab.

II. a. 0,4950 gr.	des bei 130°	H_2SO_4 eingeäschert	0,2500 gr. K_2SO_4
b. 0,7735 gr.	getrockneten	„ „	0,3920 gr. K_2SO_4
III. a. 0,1425 gr.	Salzes	KNO_3 oxydirt	0,1940 gr. $BaSO_4$
b. 0,1060 gr.	gaben mit	„ „	0,1440 gr. $BaSO_4$

Die gefundenen Zahlen führen zur Formel:

$$C_6H_2(OH)_2{<}^{SO_3K}_{SO_3K} + 4H_2O.$$

	Berechnet.		Gefunden.					
	Atom. Gew.	Proc. Geh.	I. a.	I. b.	II. a.	II. b.	III. a.	III. b.
$C_6H_4O_8$	204	—	—	—	—	—	—	—
S_2	64	18,5	—	—	—	—	18,6	18,58
K_2	78	22,5	—	—	22,6	22,7	—	—
	346							
$4H_2O$	72	17,2	17,0	17,4	—	—	—	—
	418							

4. Natriumsalz.

Das Natriumsalz wurde durch Sättigen der freien Hydrochinondisulfosäure mit Natriumcarbonat dargestellt; seine wässrige, farblose neutrale Lösung röthet sich beim Stehen. Dasselbe ist nicht krystallisirbar, sondern scheidet sich selbst bei langsamer Verdunstung stets als weisses amorphes Pulver aus, das beim Erwärmen leicht wieder in Lösung geht; in verdünntem Alkohol ist dasselbe unlöslich. Eisenchlorid bringt in der Kälte eine beständige dunkelblaue Färbung hervor; essigsaures Blei erzeugt sofort einen in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag; auch salpetersaures Quecksilberoxydul bringt eigenthümlicher Weise in der Kälte einen in Wasser unlöslichen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag; aus der essigsauren Lösung wird es jedoch beim Erwärmen zu metallischem Quecksilber reducirt.

5. Basisches Bleisalz.

Das Bleisalz erhielt ich durch Versetzen einer concentrirten Lösung des Baryumsalzes mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, wobei es sich krystallinisch ausschied. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und so lange mit heissem Wasser decantirt, bis weder ein Baryum- noch noch ein Bleigehalt im Filtrat nachweisbar war. Das so gewonnene reine Bleisalz stellt ein gelbes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop aus fast farblosen glänzenden Prismen zusammengesetzt erscheint; in Wasser ist dasselbe unlöslich, leicht löslich aber schon in Essigsäure und Weinsäure. Auf Platinblech erhitzt bräunt es sich und verkohlt; über Schwefelsäure verliert es kein Wasser, in geringer Menge beim Erhitzen auf 140°; über 150° zersetzt es sich unter theilweiser Verkohlung.

In dem Salze wurde zwar der Bleigehalt bestimmt; die aus zwei Analysen gefundenen Zahlen konnten jedoch auf eine genau übereinstimmende Formel nicht zurückgeführt werden; sie näherten sich der Formel:

$$C_6H_2(OH)_2<\begin{matrix}SO_3\\SO_3\end{matrix}>Pb + 3\,Pb(OH)_2.$$

6. Hydrochinondisulfosäure.

Die freie Säure wurde aus dem Baryumsalze durch genaues Ausfällen des Baryums mit Schwefelsäure dargestellt; die farblose wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbade concentrirt und über Schwefelsäure gestellt. Die Sulfosäure krystallisirte alsdann in farblosen, langen, dicken Nadeln, die nach längerer Zeit sich röthlich färbten. Sie hat einen zusammenziehenden herben Geschmack, reagirt stark sauer und vertreibt die Kohlensäure aus ihren Salzen; an der Luft zerfliesst sie; auf Platinblech erhitzt schmilzt sie und verbrennt vollständig. Mit Eisenchlorid giebt dieselbe eine tief dunkelblaue Färbung, die beim Erwärmen grünlich und zuletzt braun wird und zeigt sonst dieselben Reactionen, wie ihre Salze, insbesondere ihr Kalisalz.

II.

Darstellung der Hydrochinonmonosulfosäure und ihrer Salze.

Nach zahlreichen Versuchen ergab sich folgendes Verfahren zur Darstellung der Monosulfosäure des Hydrochinons als das geeignetste:

1 Th. Hydrochinon wird mit 8 Th. concentrirter Schwefelsäure auf 50° drei Stunden lang erwärmt, wobei das Hydrochinon vollständig in Lösung geht. Nach 24 Stunden scheidet sich gewöhnlich die Sulfosäure körnig-krystallinisch aus; sie wird in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat unter Kochen gesättigt, bis die Lösung neutral reagirt. Die vom Baryumsulfat abgetrennte Lösung wird im luftverdünnten Raume stark concentrirt und nöthigenfalls filtrirt. Die etwas roth gefärbte Lösung gesteht dann beim Abkühlen zu einer weissen glänzenden Masse, die unter dem Mikroskop schuppig krystallinisch erscheint; dieselbe wurde auf einer porösen Thonplatte getrocknet.

1. Baryumsalz $[C_6H_3(OH)_2SO_3]_2Ba$.

Das auf obige Weise gewonnene Baryumsalz der Hydrochinonmonosulfosäure stellt lufttrocken ein amorphes Pulver dar; dasselbe ist im warmen Wasser leicht löslich, löslich auch im verdünnten Alkohol, so dass es selbst aus concentrirter wässriger Lösung durch letzteren nicht gefällt wird. Auf Platinblech erhitzt verbrennt das Baryumsalz zu einer weissen Asche. Eisenchlorid bringt in der Kälte eine blaue Färbung hervor, die besonders in verdünnter Lösung allmählich verschwindet; beim Erwärmen wird dieselbe, wie bei den Salzen der Hydrochinondisulfosäure, gelblichgrün und dann tief braun. In alkoholischer Lösung ist die blaue Färbung beständiger. Salpetersaures Queksilberoxydul wird schon in der Kälte zu metallischem Quecksilber, Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür, salpetersaures Silber zu metallischem Silber reducirt, schneller und vollständiger beim

Erwärmen. Neutrales essigsaures Blei bringt keine Fällung hervor, wohl aber eine nur schwach ammoniakalische Bleilösung, welche dann durch Essigsäure leicht wieder aufgehoben wird.

Das Baryumsalz ist wasserfrei; über 110° erhitzt zersetzt es sich; seine wässrige Lösung reagirt neutral.

Die Analyse beschränkte sich nur auf die Bestimmung des Baryumgehalts.

Analyse des Baryumsalzes.

I. 0,9625 gr. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,4340 gr. $BaSO_4$
II. 0,5005 gr. „ „ „ „ „ „ 0,2300 gr. $BaSO_4$

Die Zahlen bestätigen die Formel $[C_6H_3(OH)_2SO_3]_2Ba$

	Berechnet:		Gefunden:	
	Atom-Gew.	Proc. Gehalt	I.	II.
$2\,C_6H_3\langle^{(OH)_2}_{SO_3}$	378	—	—	—
Ba	137	26,6	26,5	26,9
	515			

2. Zinksalz. $[C_6H_3(OH)_2SO_3]_2Zn + 4H_2O$.

Das Zinksalz wurde aus dem Baryumsalz durch genaues Ausfällen des Baryums mit Zinksulfat dargestellt. Aus stark concentrirter Lösung krystallisirt dasselbe in concentrisch gruppirten, etwas gelblich gefärbten Nadeln. In kaltem Wasser und in Alkohol ist dasselbe leicht löslich; die sauer reagirende Lösung färbt sich nur wenig an der Luft. Auf Platinblech erhitzt schmelzen die Krystalle in ihrem Krystallwasser und verbrennen unter Aufblähung zu Zinkoxyd. Die früher erwähnten Reagentien bringen dieselben Erscheinungen wie bei dem entsprechenden Baryumsalze hervor. An der Luft ist das Zinksalz beständig, über Schwefelsäure gestellt verwittert es, verliert aber vollständig sein Krystallwasser erst bei 135°; über 140° erhitzt zersetzt es sich unter Verkohlung. — Es wurde in demselben nur der Zinkgehalt bestimmt, indem das Zink ebenso wie bei dem Zinksalze der Hydrochinondisulfosäure in einer Porzellanschale aus kochender

Lösung mit Natriumcarbonat gefällt und zu Zinkoxyd geglüht wurde.

Analyse des Zinksalzes.

I. 0,6350 gr. des lufttrocknen Salzes verloren auf 135° erhitzt 0,0930 gr. H_2O
0,5420 gr. des bei 135° entwässerten Salzes gaben 0,1005 gr. ZnO
II. 0,7220 gr. der lufttrocknen Substanz verloren auf 135° erhitzt 0,1045 gr. H_2O
0,6175 gr. der bei 135° entwässerten Substanz gaben 0,1135 gr. ZnO

Die gefundenen Zahlen führen zur Formel

$$[C_6H_3(OH)_2SO_3]_2Zn + 4H_2O.$$

	Berechnet: Atom-Gew.	Proc. Gehalt	Gefunden: I.	II.
$2C_6H_3\langle^{(OH)_2}_{SO_3}$	378	—	—	—
Zn	65	14,6	14,8	14,7
	443			
$4H_2O$	72	13,9	14,6	14,4
	515			

3. Kaliumsalz. $C_6H_3\langle^{OH}_{OH}_{SO_3K}$

Das Kaliumsalz wurde aus dem Baryumsalz durch Ausfällen des Baryums mit der aequivalenten Menge Kaliumcarbonats dargestellt. Die vom Baryumcarbonat abfiltrirte röthliche Lösung färbt sich aber fortschreitend dunkler, so dass sie, zumal wenn ein Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden ist, beim Concentriren an der Luft zuletzt eine zähe schmierige Masse bildet, aus der durch siedenden Alkohol nichts ausgezogen wird.

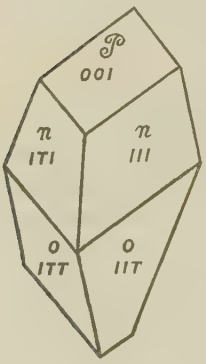
Folgender Weg führte zur Gewinnung des reinen Salzes: Die vom Baryumcarbonat getrennte verdünnte Lösung wird unter dem Aspirator sehr stark concentrirt und dann mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols versetzt; hierdurch wird ein brauner Körper flockig ausgefällt.[1]) Von der fil-

[1]) Gleichzeitig tritt vorübergehend eine grünliche Färbung auf. Der Farbstoff stellt lufttrocken ein amorphes braunes Pulver dar, wel-

trirten alkoholischen Lösung wird unter Abhaltung der atmosphärischen Luft aller Alkohol vollständig [1]) abdestillirt. Aus der rückständigen hellroth gefärbten Lösung krystallisirt dann das Kaliumsalz rein aus; umkrystallisirt bildet es überaus schön ausgebildete, glänzend weisse, centimeterlange Octaëder, die sich zuweilen zu quadratischen Gruppen zusammenlagern, welche den Kochsalzkrystallen auffallend ähneln. [2]) Sie gehören dem monoklinen Systeme an und bilden eine Combination der Pyramide und der schiefen Endfläche.

Herr Dr. Guido Bodländer hatte die Freundlichkeit, sie im hiesigen mineralogischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. Liebisch einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen, deren Resultate ich hier im Folgenden mittheile:

Die wasserhellen Krystalle mit gut spiegelnden Flächen zeigen gewöhnlich die Combination:



P = (∞ a ∞ b c) (0 0 |)
n = (a b c) (| | |)
o = (a' b c) (T | |)

Das Axenverhältniss ist:

a : b : c = 0,960028 : 1 : 2,225665

∠ β = 107° 23' 9,1"

Gemessen zu den:	gemessen	berechnet
TT |^T | =	87° 7'	
| T |^T | =	145° 23'	
| | |^T | =	89° 16' 30"	
0 0 |^T | =	84° 24'	84° 16' 44"
0 0 |^ | T | =	61° 16'	61° 6' 16"
| | |^ | T | =	74° 35'	74° 38' 53"

ches in Alkohol unlöslich, in Wasser dagegen mit intensiv rother Farbe leicht löslich ist. Derselbe wurde nicht näher untersucht.

[1]) Ist nur die geringste Menge Alkohols vorhanden, so krystallisirt das Salz nicht aus, sondern scheidet sich höchstens an den Glaswänden, wo der Alkohol verdunstet, in dünnem Anfluge schön krystallinisch ab.

[2]) Direkt, ohne diesen Weg einzuschlagen, erhielt ich zwar bei möglichster Abhaltung der atmosphärischen Luft auch Krystalle des Salzes, jedoch in äusserst geringer Menge.

Das bekannte Kaliumsalz hat einen säuerlichbittern Geschmack, ist in kaltem Wasser leicht löslich, schwer löslich selbst in heissem absolutem Alkohol; eigenthümlicher Weise wird jedoch aus der concentrirten wässrigen Lösung dasselbe durch letzteren nicht gefällt. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es zuerst, bläht sich dann stark auf und verbrennt zu einer grauen Asche, welche die aufgeblähte Gestalt beibehält. Eisenchlorid bringt in kalter concentrirter Lösung eine blaue, allmählich erblassende Färbung hervor, die in verdünnter Lösung rasch verschwindet. Silbernitrat wird schon in der Kälte nach wenigen Minuten vollständig reducirt. Chlorbaryum, Chlorcalcium, Kupfersulfat, Bleiacetat erzeugen keine Fällungen. Gegen ammoniakalische Bleilösung, gegen Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydulnitrat zeigt es dasselbe Verhalten, wie das Baryumsalz.

Die Lösung des Kaliumsalzes reagirt neutral; dasselbe krystallisirt wasserfrei und erleidet auf 170° erhitzt noch keine Zersetzung.

Zur Bestimmung des Kaliums wurde ebenso, wie bei dem Kalisalze der Hydrochinondisulfosäure verfahren; in gleicher Weise wurde auch der Schwefelgehalt ermittelt.

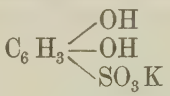
Analyse des Kaliumsalzes.

I. 0,6815 gr. der bei 110° getrockneten Substanz lieferten mit Schwefelsäure eingedampft 0,2610 gr. K_2SO_4

II. 1,0270 gr. der bei 110° getrockneten Substanz lieferten mit Schwefelsäure eingeäschert 0,3910 gr. K_2SO_4

III. 0,1560 gr. der bei 110° getrockneten Substanz gaben, mit KNO_3 oxydirt 0,1615 gr. $BaSO_4$

Die gefundenen Zahlen führen zu der Formel:



	Berechnet:		Gefunden:		
	Atom-Gew.	Proc. Gehalt	I.	II.	III.
$C_6H_5O_5$	157	—	—	—	—
S	32	14,03	—	—	14,1
K	39	17,1	17,1	17,06	—
	228				

4. Natriumsalz.

Das Natriumsalz wurde aus dem Baryumsalz durch Ausfällen des Baryums mit der aequivalenten Menge Natriumcarbonats dargestellt. Die etwas roth gefärbte neutrale Lösung verändert sich an der Luft nur wenig; auf dem Wasserbade concentrirt gesteht sie zu einer röthlichen Masse, welche unter dem Mikroskop aus deutlichen Octaëdern zusammengesetzt erscheint. Lufttrocken stellt das Natriumsalz ein amorphes Pulver dar, welches in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich ist; sonst zeigt es dieselben Reactionen, wie die andern Salze der Hydrochinonmonosulfosäure.

5. Bleisalz.

Zur Darstellung des hydrochinonmonosulfosauren Bleioxyds wurde das durch Auflösung von Hydrochinon in englischer Schwefelsäure erhaltene Gemenge der Sulfosäure und Schwefelsäure mit Bleicarbonat unter Kochen neutralisirt. Aus der vom Bleisulfat abfiltrirten, auf dem Wasserbade concentrirten farblosen Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen ein weisses basisches Bleisalz amorph aus, welches in Wasser sich nicht mehr löst, wohl aber in Essigsäure.[1]) Das amorph ausgeschiedene, wahrscheinlich basische Bleisalz wurde nicht weiter analysirt. Die sauer reagirende Lösung des neutralen Bleisalzes zeigt sonst dieselben Reactionen, wie diejenige des entsprechenden Baryumsalzes.

6. Hydrochinonmonosulfosäure.

Dieselbe wurde durch Entbleien der hydrochinonmonosulfosauren Bleisalzlösung mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, auf dem Wasserbade concentrirte Lösung gestand über Schwefelsäure zu einem körnigen Krystallbrei, ganz ähnlich demjenigen der Sulfosäure nach Auflösung des Hydrochinons in gewöhnlicher

[1]) Die Prüfung, ob dasselbe in Alkohol löslich ist, wurde leider unterlassen. Cf. Darstellung des Hesse'schen Kaliumsalzes der „Bisulfobihydrochinonsäure“ p. 37.

Schwefelsäure. Die Hydrochinonmonosulfosäure besitzt einen herben, zusammenziehenden Geschmack, reagirt stark sauer, giebt mit Eisenchlorid eine allmählich verschwindende blaue Färbung. Schon durch verdünnte Salpetersäure wird sie beim Erwärmen zu Schwefelsäure oxydirt unter Reduction der ersteren. An der Luft ist sie leicht zerfliesslich; auf Platinblech erhitzt schmilzt sie und verbrennt vollständig.

C. Vergleichung der Salze der Hydrochinondi- und Monosulfosäure.

Die Salze beider Sulfosäuren sind im trocknen Zustande luftbeständig; die Krystallwasser enthaltenden verwittern alle über Schwefelsäure. In wässriger Lösung zeigen die Salze der Disulfosäure eine weit grössere Haltbarkeit, als diejenigen der Monosulfosäure.

Die disulfosauren Salze unterscheiden sich ferner von den monosulfosauren vornehmlich in dreifacher Hinsicht:

In der Kälte bringt neutrales Eisenchlorid in der Lösung der ersteren eine tief dunkelblaue beständige, in der Lösung der letzteren eine hellblaue vorübergehende Färbung hervor; der Unterschied ist besonders in verdünnter Lösung deutlich wahrnehmbar; neutrales Bleiacetat erzeugt nur in der concentrirten Lösung der ersteren einen Niederschlag; endlich werden nur jene[1]) durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt.

Alle diese Reactionsunterschiede sind besonders bei den Kalisalzen hervorspringend, welche noch darin deutlich von einander differiren, dass in der Kälte das disulfosaure Kali salpetersaure Silberlösung kaum merklich, das monosulfosaure nach einiger Zeit aber vollständig reducirt.

Am charakteristischsten für das wasserfreie Kaliumsalz der Hydrochinonmonosulfosäure ist jedoch das beim Erhitzen desselben eintretende Schmelzen und starke Aufblähen.

[1]) Das hydrochinondisulfosaure Zink ausgenommen.

D. Vergleichung der hydrochinonsulfosauren Salze mit denen von Hesse und Graebe dargestellten.

Die Darstellung der Sulfosäuren des Hydrochinons und deren Salze behandelten, wie schon am Eingange der Arbeit erwähnt wurde, Hesse und Graebe, ersterer in seinen »Beiträgen zur Kenntniss der Chinongruppe«,[1]) letzterer in seinen »Untersuchungen über die Chinongruppe«.[2]) Hesse gewann zuerst eine Sulfosäure des Hydrochinons aus Chinasäure durch Uebergiessen derselben mit rauchender Schwefelsäure und eine aus Hydrochinon durch Einwirkung der Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid auf letzteres. Da er aber diese beiden Säuren wider sein Erwarten mit einander nicht identisch fand, so stellte er durch Auflösen von Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure eine neue Sulfosäure dar, welche er jedoch mit der aus Chinasäure erhaltenen ebenfalls für nicht übereinstimmend erkannte.

Ich führe die Darstellungsweise und die Reactionen der Salze dieser drei von Hesse gewonnenen Sulfosäuren des Hydrochinons etwas ausführlicher an, um dieselben mit denen von mir erhaltenen genügend vergleichen zu können; ich glaube jedoch schon im Voraus bemerken zu dürfen, dass bei Charakterisirung der von Hesse aus Hydrochinon dargestellten Salze wohl Ungenauigkeiten mitunterlaufen sind, und zwar aus dem Grunde, weil Hesse das damals so theure, von ihm selbst aus Chinasäure gewonnene Hydrochinon in nicht ausreichender Menge zu Gebote stand.

a. Eine Hydrochinondisulfosäure

oder, wie Hesse sie nannte, eine »Bisulfohydrochinonsäure« von der alten Formel $C_{12}H_6S_4O_{16} = C_6H_2(OH)_2 < \begin{matrix} SO_3H \\ SO_3H \end{matrix}$ erhielt er, wie schon vorher angedeutet, durch Uebergiessen von Chinasäure mit rauchender Schwefelsäure, bis alle Gas-

[1]) Ann. chem. 110, 194 u. 114, 292.
[2]) Ann. chem. 146, 53.

entwickelung aufhörte; der Syrup wurde mit Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat gesättigt und die Lösung zur Krystallisation im Wasserbade eingedampft. Das in feinen Nadeln sich abscheidende Barytsalz von einer lichtrothen Färbung bildete unkrystallisirt schöne monokline Prismen.

Das Baryumsalz, dem Hesse nach der früheren alten Schreibweise die empirische Formel $C_{12}H_4Ba_2S_4O_{16} + 8HO = C_6H_2(OH)_2<\begin{matrix}SO_3\\SO_3\end{matrix}>Ba + 4H_2O$ ertheilte, verlor im Exsiccator nichts an Gewicht, über 120° 4 Mol. H_2O und erlitt auf 160° erhitzt noch keine Zersetzung. Es war in kaltem Wasser und kaltem Weingeist ziemlich schwer löslich, leicht löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol. Für sich erhitzt lieferte dasselbe stechende Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid unter Hinterlassung einer kohligen Masse.[1])

Mit Eisenchlorid gab es eine tiefblaue Färbung, Silbernitrat wurde reducirt; Bleiacetat brachte in concentrirter Lösung sofort, in verdünnter erst nach einiger Zeit einen Niederschlag hervor, der sich in gelblichen Nadeln absetzte. Aus Quecksilberchloridlösung krystallisirte das Baryumsalz unverändert und völlig frei von Quecksilber.

Das auf obige Weise erhaltene basische Bleisalz von der Formel

$$C_{12}H_4Pb_2S_4O_{16} + 2Pb(OH)_2 = C_6H_2(OH)_2<\begin{matrix}SO_3\\SO_3\end{matrix}>Pb + 2Pb(OH)_2$$

war fast unlöslich in Wasser und Essigsäure, leicht löslich in Salpetersäure; beim Erhitzen wurde es citronengelb und verkohlte zuletzt.

Das Kaliumsalz

$C_{12}H_4K_2S_4O_{16} + 3HO = C_6H_2(OH)_2<\begin{matrix}SO_3K\\SO_3K\end{matrix}> + 1\frac{1}{2}H_2O$,

welches Hesse durch Sättigen der freien Säure mit Kaliumcarbonat darstellte, bildete farblose Prismen, welche bei der

[1]) Die Lösung besass im durchfallenden Licht eine bräunliche, im reflectirten eine schön violblaue Färbung. Dies sollte indess auf Zufälligkeiten beruhen.

Zersetzungstemperatur schmolzen, und verlor im Exsiccator nichts an Gewicht; es war leicht in kaltem und siedendem Wasser, wenig in Weingeist löslich.

Das Calciumsalz

$C_{12}H_4Ca_2S_4O_{16} + 6HO = C_6H_2(OH)_2\langle{}^{SO_3}_{SO_3}\rangle Ca + 3H_2O$

wurde durch Versetzen des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium dargestellt, wobei sich dasselbe nach kurzer Zeit in Krystallen absetzte, die in ihrem Habitus denen des Baryumsalzes ähnlich waren.

Die freie Säure, welche Hesse sowohl aus dem Baryum- als aus dem Bleisalze gewann, bildete einen nicht krystallisirbaren Syrup.

b. Eine **zweite Sulfosäure,** welche Hesse »Sulfobihydrochinonsäure« nannte und der er die empirische Formel $C_{24}H_{16}S_2O_{18} = C_{12}H_{16}SO_9$ [1]) ertheilte, erhielt er, indem er Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure löste, mit Wasser verdünnte und mit Baryumcarbonat abstumpfte.

Aus der concentrirten Flüssigkeit krystallisirte ein neutrales Salz in concentrisch gruppirten feinen Nadeln, die sehr leicht farblos zu erhalten waren.

Dies Baryumsalz, von der Formel

$C_{24}H_{15}BaS_2O_{18} + 4HO = (C_{12}H_{15}SO_9)_2Ba + 2H_2O$ [2])

verlor im Exsiccator 12 bis 15 % Wasser; [3]) Eisenchlorid brachte eine tief dunkle, sehr bald verschwindende Färbung hervor; mit Silbernitrat gab das Salz Abscheidung von Silber, aber keine Krystalle mit Quecksilberchlorid, mit Bleiacetat nach kurzer Zeit farblose Prismen.

Es war leicht in kaltem und heissem Wasser mit Weingeist löslich, wenig löslich in absolutem Alkohol.

Der Schwefelgehalt wurde nicht analytisch bestimmt.

---

[1]) Also eine Monosulfosäure; dieselbe kann aber in eine entsprechende rationelle Formel nicht gefasst werden.

[2]) Ebenfalls nicht unter eine entsprechende rationelle Formel zu bringen.

[3]) Der Gehalt des Krystallwassers wurde aber nicht genau ermittelt wegen der geringen disponiblen Quantität des Salzes.

c. Ausserdem stellte Hesse eine **„Bisulfobihydrochinonsäure“** dar, welcher er jedoch eine andere empirische Formel als der isomeren zuerst erhalten Sulfosäure ertheilte, nämlich $C_{24}H_{14}S_4O_{22} = C_{12}H_{14}S_2O_{11}$,[1]) indem er Hydrochinon den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure (Schwefelsäureanhydrid) aussetzte, mit Wasser verdünnte, mit Bleicarbonat neutralisirte, die filtrirte Bleilösung eindampfte, den Rückstand mit Alkohol aufnahm und nach Verdampfung desselben die Lösung entbleite. Die freie Säure wurde dann nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs mit Kaliumcarbonat neutralisirt, wieder eingedampft, mit Alkohol ausgekocht, so dass nach abermals wiederholter Operation das Kaliumsalz aus Alkohol auskrystallisirte.

Das Kaliumsalz, welches Hesse auf diese Weise herstellte und welchem er die Formel $C_{24}H_{13}KS_4O_{22} = C_{12}H_{13}S_2O_{11}K$[2]) ertheilte, gab mit Eisenchlorid eine vorübergehend dunkelblaue Färbung; Bleiacetat und Chlorbaryum erzeugten keine Fällungen; ammoniakalische Bleilösung brachte dagegen einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag hervor. Mit Silbernitrat gab das Kaliumsalz Abscheidung von Silber; dasselbe krystallisirte in monoklinen Prismen wasserfrei und zersetzte sich noch nicht bei 170°.

Die freie Säure stellte Hesse dar, indem er das Kaliumsalz mit basischer Bleilösung fällte, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzte und die Lösung eindampfte, wobei die Säure zuweilen in farblosen Lamellen krystallisirte.

d. Graebe erhielt ein **Kalisalz einer Hydrochinondisulfosäure** auf indirektem Wege aus thiochronsaurem Kali[3])

---

[1]) Ebenfalls nicht unter eine entsprechende rationelle Formel zu bringen.

[2]) Auf eine rationelle Formel nicht zurückführbar. cf. p. 32.

[3]) Dasselbe wurde dargestellt durch Eintragen von Chloranil (vierfach gechlortem Chinon) in eine concentrirte Lösung von Kaliumsulfit:

$$C_6Cl_4O_2 + 5K_2SO_3 + H_2O = C_6\begin{matrix}OH\\O.SO_3K\\(SO_3K)_4\end{matrix}$$

durch Erhitzen desselben mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150°, wobei die Schwefelsäure und die Hälfte der Sulfosäuren unter Bildung von Kaliumhydrosulfat austraten, nach folgender Gleichung:

$$C_6 \begin{cases} OH \\ O.SO_3K \\ (SO_3K)_4 \end{cases} + 3H_2O = C_6H_2(OH)_2 \begin{cases} SO_3K \\ SO_3K \end{cases} + 3KHSO_4$$

Dasselbe krystallisirte leicht in glänzenden, durch schiefe Endflächen abgestumpften, zolllangen Säulen, welche über Schwefelsäure all ihr Krystallwasser verloren. Eisenchlorid brachte eine tiefblaue Färbung hervor, die beim Erwärmen in eine braune überging; essigsaures Blei brachte einen weissen Niederschlag hervor, der in Wasser unlöslich, in Essigsäure löslich war; Silbernitrat wurde beim Kochen reducirt, ebenso Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür, Quecksilberoxydulnitrat zu metallischem Quecksilber. In Alkohol war das Salz unlöslich.

e. Die **freie Säure** stellte Graebe aus dem in Wasser suspendirten Bleisalze dar, welches er durch Fällen des Kaliumsalzes mit neutralem Bleiacetat erhielt. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade concentrirt, und über Schwefelsäure gestellt krystallisirte sie in dicken Tafeln, die an der Luft zerflossen; sie reagirte stark sauer, vertrieb die Kohlensäure aus ihren Salzen und gab mit Eisenchlorid eine schön blaue Färbung.

Die Gründe, weshalb Hesse selbst die Baryumsalze der von ihm aus Chinasäure und der aus Hydrochinon dargestellten Sulfosäuren [1]) für nicht identisch hält, sind nicht deutlich einzusehen. Abgesehen von der Verschiedenheit der Formeln, die er für die beiden Säuren aufstellt, ist bezüglich des monosulfosauren β-Salzes zu bemerken, dass der Schwefelgehalt bei letzterem experimentell nicht bestimmt

[1]) Im Folgenden werde ich der Kürze wegen das erstere aus Chinasäure erhaltene Baryumsalz mit α-Salz, das aus Hydrochinon mit β-Salz bezeichnen.

worden ist.[1]) Da die Krystallform der Salze nicht wesentlich von einander abwich, konnte vielleicht ihr verschiedener Gehalt an Krystallwasser entscheidend gewesen sein; aber in ähnlicher Weise[1]) hat auch letzteren Hesse bei dem β-Salze nicht genau ermitteln können. Die Reactionen, welche übrigens bei dem β-Salze aus den vorher angeführten Gründen[1]) nicht mit der nöthigen Genauigkeit festgestellt sein dürften, stimmen im Allgemeinen sonst in beiden Salzen sehr gut überein, abgesehen von einigen Verschiedenheiten, die ihren Grund wohl in andern Zufälligkeiten und nicht in der Natur der Salze selbst gehabt hatten. — So konnte der Dichroïsmus, welchen Hesse bei dem α-Salze selbst als zufällig bezeichnet, doch wohl nicht entscheidend gewesen sein, ebensowenig wie die leicht zu entfernende Färbung der Krystalle des β-Salzes und des aus letzterem gewonnenen Bleisalzes. Aehnlich konnte auch wohl die durch Eisenchlorid in der Lösung des β-Salzes erzeugte vorübergehende blaue Färbung nicht als unterscheidendes Merkmal dienen, weil die Reaction leicht in warmer Lösung hat vorgehen können.[2]) Endlich konnte weder der Umstand, dass das α-Salz über Schwefelsäure gestellt nicht, wie das β-Salz, verwitterte, noch der, dass wohl das α-Salz, nicht aber das β-Salz aus Quecksilberchloridlösung wieder auskrystallisirte, von wesentlicher Bedeutung sein, weil ersteres lediglich von der Länge der Zeit, letzteres sehr leicht von der mehr oder minder starken Concentration der angewandten Baryumsalzlösung selbst abhängig gewesen sein dürfte.[3])

Da jedoch die aus Chinasäure von Hesse erhaltenen Salze als genau charakterisirt angenommen werden müssen, so wird eine Entscheidung bezüglich der Isomerie oder Iden-

---

[1]) Das Unterlassen dieser Bestimmung, wie auch alle andern Ungenauigkeiten hatten ihren Grund lediglich im Mangel an hinlänglich zu Gebote stehender Substanz.

[2]) Dass die Reaction in der Kälte stattgefunden, ist nicht angegeben.

[3]) Cf. dieselben Erscheinungen bei meinem Baryumsalze der Hydrochinondisulfosäure p. 19.

tität dieser beiden Hesse'schen Baryumsalze vielleicht dann zu erreichen sein, wenn man diese Salze sowohl, als die von ihnen abgeleiteten mit den von mir dargestellten der Hydrochinondisulfosäure vergleicht.

Was nun zuerst die Identität des Hesse'schen α-Salzes und meines entsprechenden Baryumsalzes anbetrifft, so spricht gegen eine solche einzig nur der verschiedene Gehalt an Krystallwasser, da jenes mit 4, dieses nur mit $3\frac{1}{2}$ Molecülen Wasser krystallisirt.[1]) Grösser erscheint der Unterschied bei den andern analogen aus diesen Baryumsalzen dargestellten Salzen:

So ist Hesse's Bleisalz in Essigsäure schwer, das meinige leicht löslich; Hesse's Kaliumsalz enthält $1\frac{1}{2}$ Molecüle Krystallwasser, verwittert nicht über Schwefelsäure und schmilzt beim Erhitzen, während das meinige mit 4 Molecülen Wasser, die leicht schon über Schwefelsäure entweichen, krystallisirt und für sich erhitzt nicht schmilzt; in jenem erzeugt Chlorcalcium eine Fällung, in diesem nicht. Hesse's freie Säure endlich, welche er aus dem Barytsalz erhielt, ist syrupartig, nicht krystallisirbar, während die meinige, ebenfalls aus dem Baryumsalz gewonnene, sich in dicken grossen Nadeln ausscheidet.

Was nun Hesse's β-Salz anbelangt, so ergiebt sich, abgesehen von allem vorher Gesagten, ganz besonders aus dem Umstande, dass Hesse solches durch Auflösen von Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure darstellte, und dass es überhaupt krystallisirte, in Folge meiner hierauf bezüglichen Versuche[2]) nothwendiger Weise der Schluss, dass dasselbe nichts anderes, als das jetzt von mir dargestellte hydrochinondisulfosaure Baryumsalz gewesen ist.

---

[1]) Die Lösung meines disulfosauren Baryts zeigte ebenfalls einen schwachen Dichroismus (im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden blau); ich glaubte aber dies als auf Zufälligkeit resp. Verunreinigung beruhend bei der Charakteristik des Salzes selbst nicht eigens erwähnen zu dürfen. Cf. Anm. p. 35.

[2]) Cf. p. 17, 18 und 27.

Vergleicht man nun weiter das von Hesse erhaltene Kalisalz der »Bisulfobihydrochinonsäure« mit meinem hydrochinonmonosulfosauren Kali, so findet man, abgesehen von der Darstellungsweise und der abweichenden Formel, in den Reactionen dieser beiden Salze die grösste Uebereinstimmung. Beide krystallisiren im monoklinen Systeme wasserfrei, auf 170° erhitzt erleiden beide keine Zersetzung, neutrales essigsaures Blei bringt in ihnen keine Fällung hervor u. dgl. m. Auch die Umstände, unter denen Hesse sein Kaliumsalz erhielt, sprechen für die Identität der beiden Salze, da er die Sulfosäure in der Kälte darstellte, wobei zwar sicherlich ein Gemenge der Mono- und der Disulfosäure entstand, aber durch Neutralisation mit Bleicarbonat nur das Salz der Monosulfosäure gewonnen werden konnte, da dasjenige der Disulfosäure, weil in Wasser unlöslich, von jenem durch Filtration zugleich mit dem vorhandenen Bleisulfat getrennt werden musste.

Auch Graebe hat seine Hydrochinondisulfosäure von der Hesse'schen aus Chinasäure dargestellten unterschieden und zwar aus ebendenselben Gründen, welche ich beim Vergleiche meines und des Hesse'schen Kaliumsalzes an betreffender Stelle[1]) anführte.

Vergleicht man nun mein hydrochinondisulfosaures Kali mit dem, welches Graebe aus dem thiochronsauren Kali erhielt, so tritt zwischen beiden Salzen die vollkommenste Uebereinstimmung zu Tage.

Beide krystallisiren mit 4 Molecülen Wasser in Prismen, die an einem ihrer Enden durch eine schiefe Fläche charakteristisch begrenzt sind, beide verlieren ihr Krystallwasser schon über Schwefelsäure vollständig, beide sind in Alkohol unlöslich, in beiden bringt neutrales Bleiacetat einen in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag hervor.

Es weicht indessen Graebe's freie Disulfosäure, die er

[1]) Cf. p. 40 und Ann. Chem. 146, 54.

indirekt aus dem Kaliumsalz herstellte, von der meinigen, aus dem Baryumsalz gewonnenen, insofern ab, als jene in dicken Tafeln, meine in dicken grossen Nadeln krystallisirt.

Fasse ich nun das Resultat obiger Vergleichungen zusammen, so bin ich aus den vorher angeführten Gründen geneigt, das durch Auflösen von Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure von Hesse erhaltene Baryumsalz mit meinem hydrochinondisulfosauren Baryt, das durch Einwirkung von kalten Schwefelsäureanhydriddämpfen von demselben dargestellte Kaliumsalz mit meinem hydrochinonmonosulfosauren Kali und das von Graebe aus thiochronsaurem Kalium gewonnene hydrochinondisulfosaure Kali mit meinem ebenso constituirten Kalisalz für identisch — dagegen die aus Chinasäure von Hesse erhaltenen hydrochinondisulfosauren Salze mit den von mir aus Hydrochinon gebildeten analogen disulfosauren Salzen für isomer zu halten.

Die von Graebe[1]) herrührende Unterscheidung einer α- und β-Hydrochinondisulfosäure wird auch fernerhin gelten müssen. Die bis dahin wirklich existirenden Sulfosäuren des Hydrochinons werden somit auf folgende reducirt:

1. α-Hydrochinondisulfosäure (aus Chinasäure),
2. β-Hydrochinondisulfosäure (aus Hydrochinon und Chloranil),
3. Hydrochinonmonosulfosäure (aus Hydrochinon).

Von den drei möglichen isomeren Disulfosäuren des Hydrochinons[2]) würde somit nur noch eine darzustellen sein.

---

[1]) Beim Eintreten zweier Sulfogruppen an die Stelle von zwei Wasserstoffen im Hydrochinon ist nach Kekulé's Benzoltheorie die Bildung von drei isomeren Disulfosäuren möglich, nämlich mit den Stellungen:

I. (1, 2, 3, 4)
II. (1, 2, 4, 5)
III. (1, 3, 4, 5)

wo in 1 und 4 stets die Hydroxylgruppen befindlich gedacht werden.

[2]) Ann. Chem. 146, 54.

Endlich bleibt noch bezüglich der von Senhofer durch Erhitzen von β-Phenoldisulfosäure mit Aetzkali auf 240° erhaltenen Salze einer Dioxybenzolsulfosäure[1]) zu erwähnen, dass dieselben von denen meiner Hydrochinonmonosulfosäure in jeder Hinsicht abweichen, mithin diese Sulfosäure nur eine der theoretisch zahlreichen Pyrocatechin- oder Resorcinmonosulfosäuren sein kann.

E. Verhalten der Kalisalze gegen Alkalien.

Die Sulfosäuren der Fettkörper sowohl, wie der Benzolderivate zeichnen sich einerseits durch ihre grosse Beständigkeit, andrerseits durch ihre grosse Reactionsfähigkeit aus. Von den zahlreichen Umwandlungen derselben beschäftigte mich zunächst die Einwirkung von Alkalien.

Bekanntlich wird beim Schmelzen der Sulfosalze mit Alkalien die Sulfogruppe meistens durch das Hydroxyl ersetzt, indem sie als schwefelige Säure austritt:

$$C_6H_5.SO_3K + KOH = C_6H_5.OH + SO_3K_2$$

Bei den Sulfoderivaten der Fettsäuren ist die Sulfogruppe weniger fest gebunden, so dass sie schon beim Kochen mit wässrigen Alkalien durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird:

$$CH_2\begin{matrix}SO_3H\\CO_2H\end{matrix} + KOH = CH_2\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix} + SO_3HK$$

Zuweilen verläuft jedoch der Schmelzungsprocess in einer andern Weise, indem die Sulfogruppe nicht durch Hydroxyl, sondern durch Wasserstoff substituirt wird und zwar unter Bildung von Alkalisulfat.

So entsteht beim Schmelzen der Kresolsulfosäure mit Aetzkali nicht ein Dioxytoluol, sondern es wird das Kresol regenerirt:

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\OH\\SO_3K\end{matrix} + KOH = C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + SO_4K_2$$

[1]) Jahresber. d. Chemie 1879, 749.

Aehnlich bildet die Sulfanilsäure (Para-amidobenzolsulfosäure) mit Kalihydrat geschmolzen Anilin und nicht Amidophenol:

$$C_6H_2(OH)_2 < \begin{matrix} SO_3K \\ NH_2 \end{matrix} + KOH = C_6H_5 . NH_2 + SO_4K_2$$

Ferner entsteht beim Schmelzen der Resorcindisulfosäure zuerst Resorcinmonosulfosäure und dann Phloroglucin:[1])

$$C_6H_2(OH)_2 < \begin{matrix} SO_3K \\ SO_3K \end{matrix} + KOH = C_6H_3(OH)_2 SO_3K + SO_4K_2$$

$$C_6H_3(OH)_2 SO_3K + KOH = C_6H_3(OH)_3 + SO_3K_2$$

Die Reaction verläuft somit in beiden Richtungen in zwei auf einander folgenden Processen, indem zuerst eine Sulfogruppe durch Wasserstoff und dann die andere durch Hydroxyl ersetzt wird.

Beim Schmelzen der Pyrogallolsulfosäure erfolgt ebenfalls nicht Bildung eines Tetroxybenzols, sondern Rückbildung des Pyrogallols:

$$C_6H_2(OH)_3 SO_3K + KOH = C_6H_3(OH)_3 + SO_4K_2$$

Es treten jedoch bei diesen Schmelzprocessen auch tiefere Zersetzungen ein, die auf einer oxydirenden Wirkung des Aetzkali's beruhen, zumal wenn bei höheren Temperaturen operirt wird. So wird beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Pyrocatechinmonosulfosäure mit Aetznatron zwar das Pyrocatechin regenerirt, zugleich aber wird auch die Protocatechusäure[2]) $C_6H_3(OH)_2CO_2H$ gebildet.

Da bei einem Schmelzungsprocesse, wenn die Reaction überhaupt eintritt, sich entweder Sulfit oder Sulfat bilden müssen, so können letztere Erscheinungen als deutliche Anzeichen für die Richtung dienen, in welcher die Reaction vor sich geht. Aus diesen Gründen ist es thunlich, während der ganzen Operation von Zeit zu Zeit die Prüfungen auf diese Säuren zu wiederholen und unbedingt nothwendig, sich

[1]) H. Fischer, Monatshefte für Chemie B. 2, p. 331.
[2]) Ber. 12, 1260.

stets von der Reinheit der anzuwendenden Materialien zu überzeugen.

Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände kochte ich zuerst das Kaliumsalz der Hydrochinonmonosulfosäure sowohl mit concentrirter wässriger Kali- als Natronlauge, um zu erfahren, ob vielleicht schon unter diesen Bedingungen die Sulfogruppe eliminirt würde, zumal da ich eine allzufeste Bindung derselben seitens des Hydrochinons, als eines mit dem Chinon [1]) so eng verwandten Körpers, nicht vorauszusetzen glaubte. Der Versuch entsprach jedoch meinen Erwartungen keineswegs; das Salz erlitt in beiden Fällen keine Veränderung. Ich ging somit zum Schmelzen desselben mit Aetzkali über. Der Process fand in folgender Weise statt:

In das in einer Silberschale geschmolzene Aetzkali wurde das gepulverte Kalisalz [2]) allmählich eingetragen, wobei die weisse Kalischmelze stark aufbrauste und eine gelbe Farbe annahm. Eine Reaction war jedoch nicht eingetreten. Die Schmelze wurde dann allmählich stärker erhitzt, wobei die gelbe Färbung in eine braune überging; nach einiger Zeit erschien die Reaction auf Schwefelsäure, die allmählich stärker wurde, bis endlich eine lebhafte Wasserstoffentwickelung [3]) eintrat; gleichzeitig wurde auch die Bildung von schwefeliger Säure bemerkbar. Das Erhitzen wurde unterbrochen, die Schmelze in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure übersättigt. Hierbei wurde eine ziemlich bedeutende Menge Schwefligsäuregases in Freiheit gesetzt. — Die saure Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und letzterer abdestillirt. Aus der aetherischen Lauge schied sich eine Substanz in schönen Krystallen aus, die auf ihren Schmelzpunkt geprüft und ihren weiteren Reactionen zufolge sich als Hydrochinon erwies.

---

[1]) Es ist bis jetzt nicht gelungen, eine Sulfosäure des Chinons darzustellen.

[2]) 5 Th. KOH auf 1 Th. Kaliumsalz.

[3]) Die reichlich sich entwickelnden Blasen verpufften bei Annäherung eines brennenden Spans.

Die mit Aether extrahirte wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und mit Alkohol ausgekocht; durch letzteren wurde jedoch nichts ausgezogen, so dass beim Verdampfen desselben kein organischer Rückstand hinterblieb.

Eine zweite Portion des Kaliumsalzes wurde abermals mit Aetzkali unter denselben Umständen und Erscheinungen, aber so lange geschmolzen, bis alle Wasserstoffentwickelung beendet war. Nach Auflösung der Schmelze in Wasser und Uebersättigung derselben mit Schwefelsäure wurden wiederum reichliche Mengen schwefliger Säure entbunden. Der aetherische Auszug hinterliess nunmehr nach Abdestillirung des Aethers keinen Rückstand.

Das Schmelzen des Kalisalzes mit Aetznatron lieferte dasselbe Resultat.

Die Reactionen, welche beim Schmelzen des hydrochinonmonosulfosauren Kalis eintreten, sind somit folgende:

Anfangs wird Hydrochinon regenerirt unter Bildung von Kaliumsulfat:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\SO_3K\end{cases} + KOH = C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + SO_4K_2$$

später tritt jedoch eine vollständige Zersetzung des Hydrochinons unter Wasserstoffentwickelung ein,[1]) und gleichzeitig wird das eben gebildete Kaliumsulfat durch den frei werdenden Wasserstoff zu Kaliumsulfit reducirt:

$$K_2SO_4 + H_2 = K_2SO_3 + H_2O$$

Hierdurch erklärt sich das sonst befremdende Auftreten der schwefeligen Säure, deren Bildung mithin nicht eine primäre, sondern eine secundäre ist.

Nachdem auf diese Weise die Operation ein negatives Resultat ergab und ich den Hauptzweck der Arbeit, die Darstellung eines Trioxybenzols nicht erreichte, ging ich zum Schmelzen des Kaliumsalzes der Hydrochinondisulfosäure

[1]) Ob Kohlensäure entwich, wurde experimentell nicht nachgewiesen.

über, welches unter denselben Umständen, wie vorher, ausgeführt wurde.

Es traten hierbei dieselben Erscheinungen auf: anfangs Bildung von Sulfat und später eine Wasserstoffentwickelung. Der Process wurde unterbrochen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der rückständigen Aetherlauge krystallisirte gleichfalls Hydrochinon aus. — Demgemäss wird das Kaliumsalz der Hydrochinondisulfosäure beim Schmelzen mit Aetzkali ebenfalls in Hydrochinon und Kaliumsulfat gespalten:

$$C_6H_2(OH)_2\begin{matrix}SO_3K\\SO_3K\end{matrix} + 2\,KOH = C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,SO_4K_2$$

Ob eine der Sulfosäuren eher und nicht beide zugleich eliminirt würden, ist nicht constatirt worden.

Da in beiden Kaliumsalzen ein direktes Ersetzen der Sulfogruppen durch Hydroxyle nicht gelang, versuchte ich bei dem hydrochinonmonosulfosauren Kali auf einem Umwege das Hydroxyl einzuführen, indem ich concentrirtes Ammoniak auf das Salz bei höherer Temperatur einwirken liess, um die Sulfogruppe durch das Amid zu verdrängen, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3\begin{matrix}OH\\OH\\SO_3K\end{matrix} + NH_3 = C_6H_3\begin{matrix}OH\\OH\\NH_2\end{matrix} + SO_3HK$$

Das im gesetzten Falle gebildete Dioxyamidobenzol (Amidohydrochinon), welches nach Auflösen der Schmelze in Wasser und Uebersättigen mit Säure, durch Ausschüttelung mit Aether aus der Lösung gewonnen würde, könnte dann nach der Diazoreaction durch Einwirkung von salpetriger Säure in ihre Diazoverbindung und letztere weiterhin beim Kochen mit Wasser in ein Trioxybenzol übergeführt werden:

$$C_6H_3\begin{matrix}OH\\OH\\N_2.x\end{matrix} + H_2O = C_6H_3\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} + N_2$$

Zu diesem Zwecke wurden je 2 gr. des hydrochinonmonosulfosauren Kalis mit concentrirter wässriger und alko-

holischer Ammoniaklösung in je einer Glasröhre eingeschmolzen und auf 180° drei Stunden lang erhitzt. Der flüssige stark gebräunte Inhalt beider Röhren wurde zur Vertreibung des Ammoniaks resp. des Alkohols gesondert in je einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Aus dem ätherischen Rückstande krystallisirte in beiden Fällen Hydrochinon aus. Die wässrigen Lösungen enthielten noch viel unzersetztes Kalisalz; in beiden war Schwefelsäure, aber keine schweflige Säure vorhanden.

Es vermag also das Ammoniak zwar auf die Sulfogruppe einzuwirken, nicht aber in der Weise, dass es letztere durch das Amid, sondern, ähnlich wie die Alkalien, durch Wasserstoff substituirt, unter Bildung von Kalium-Ammonsulfat und Regenerirung des Hydrochinons:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\SO_3K\end{cases} + NH_3 . H_2O = C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + SO_4NH_4 . K$$

Berichtigungen.

p. 16, Z. 8 v. o. statt $_6\begin{cases}OH\\O . SO_3K\\(SO_3K)_4\end{cases}$ lies: $C_6\begin{cases}OH\\O . SO_3K\\(SO_3K)_4\end{cases}$

p. 16, Z. 13 v. o. statt „Bisulfohydrochinonsäure“ lies: „Bisulfo**bi**hydrochinonsäure“.

p. 21, Z. 17 v. o. statt $C_6H_4O_2$ lies: $C_6H_4O_8$

Lebenslauf.

Ich, Anton Seyda, katholisch, Sohn des Lehrers Martin Seyda und seiner verstorbenen Ehefrau, Martianna geb. Kałdykiewicz, wurde am 25. April 1858 zu Lobsens, Kreis Wirsitz, Provinz Posen, geboren. Nachdem ich theils auf der Schule meiner Vaterstadt, theils durch Privatunterricht vorgebildet worden, wurde ich Michaeli 1872 in die Unter-Tertia des Gymnasiums zu Dt.-Krone, W.-Pr., aufgenommen, welches ich Michaeli 1878 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Ich bezog darauf die Universität Leipzig, wo ich mich drei Semester hindurch dem Studium der Naturwissenschaften, speciell der Chemie widmete. Ich genügte daselbst zugleich vom 1. October 1878 bis 1. October 1879 meiner Militairpflicht. Ostern 1880 siedelte ich nach Breslau über und setzte hier bis zur Zeit meine Studien fort.

Ich hörte im Laufe von 8 Semestern die Vorlesungen folgender Herren Professoren:

In Leipzig: Drobisch, Hankel, G. Wiedemann, Zirkel.

In Breslau: Cohn, Dilthey, Grube, Liebisch, Loewig, O. E. Meyer, Nehring, Poleck, Reifferscheid, von Richter, Roemer, Rosanes, Schneider, Schroeter, Weber.

Praktisch arbeitete ich in Leipzig 1 Semester im chemischen Institut des Herrn Professor Dr. G. Wiedemann und in Breslau 5 Semester im chemischen Universitäts-Laboratorium des Herrn Geh. Rath Prof. Dr. Loewig unter specieller Leitung des Herrn Prof. Dr. v. Richter, sowie im mineralogischen Museum des Herrn Geh. Rath Prof. Dr. Roemer, und im pflanzenphysiologischen Institut des Herrn Prof. Dr. Cohn.

Allen genannten Herrn, besonders aber den Herren Professoren Cohn, Loewig, v. Richter, Roemer, spreche ich hiermit meinen ehrerbietigsten Dank aus.

Thesen.

1. Die Polarisationsmethoden zur quantitativen Bestimmung des Rohrzuckers im Safte und in der Rübe sind unzuverlässig.
2. Das periodische System der Elemente von Mendelejeff und Lothar Meyer ist trotz seiner Unvollständigkeit sehr geeignet, ein übersichtliches Bild der anorganischen Chemie zu gewähren.
3. In der Chemie sowohl, als in der Botanik, ist es als ein Mangel anzusehen, dass beide Wissenschaften auf einander zu wenig Rücksicht nehmen.